

# PRODUCTION OF ANATASE-TYPE TITANIUM DIOXIDE

Patent number: JP9188518  
Publication date: 1997-07-22  
Inventor: ARISON RESUREI METOKAAFU; JIYON ERIKU HAADOSU  
Applicant: TIOXIDE GROUP SERVICES LTD  
Classification:  
- international: C01G23/053  
- european:  
Application number: JP19960351361 19961227  
Priority number(s): GB19960000196 19960105

[View INPADOC patent family](#)

---

Also Published : EP0782971 (A1);GB2308842 (A)

---

Abstract not available for JP9188518

Abstract of corresponding document: **EP0782971**

A process for the preparation of anatase titanium dioxide comprises precipitating hydrous titanium oxide from an aqueous solution of a titanium sulphate by heating said aqueous solution in the presence of a nuclei suspension consisting of non-rutilising nuclei said nuclei suspension being prepared in the substantial absence of aluminium ions, and subsequently subjecting the hydrous titanium oxide formed to a calcination process in the presence of at least one potassium compound, at least one phosphorus compound and at least one aluminium compound. The potassium compound is present in an amount equivalent to between 0.1 and 0.7 per cent by weight potassium oxide calculated as K<sub>2</sub>O with respect to TiO<sub>2</sub>, the phosphorus compound is present in an amount equivalent to between 0.2 and 1.0 per cent by weight phosphorus oxide calculated as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with respect to TiO<sub>2</sub> and the aluminium compound is present in an amount equivalent to between 0.1 and 0.5 per cent by weight alumina calculated as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with respect to TiO<sub>2</sub> and in the calcination process the hydrous titanium oxide is converted to anatase titanium dioxide by heating to a temperature of at least 1000 DEG C. The anatase titanium dioxide formed has a large average crystal size in comparison to conventional anatase titanium dioxide.

---

Claims of corresponding document: **EP0782971**

1. A process for the preparation of anatase titanium dioxide comprising precipitating hydrous titanium oxide from an aqueous solution of a titanium sulphate by heating said aqueous solution in the presence of a nuclei suspension, separating the precipitated hydrous titanium oxide from the aqueous solution and subjecting said hydrous titanium oxide to a calcination process characterised in that said nuclei suspension consists of non-rutilising nuclei and is prepared in the substantial absence of aluminium ions, said calcination process is carried out in the presence of at least one potassium compound, at least one phosphorus compound and at least one aluminium compound, the potassium compound being present in an amount equivalent to between 0.1 and 0.7 per cent by weight potassium oxide calculated as K<sub>2</sub>O with respect to TiO<sub>2</sub>, the phosphorus compound being present in an amount equivalent to between 0.2 and 1.0 per cent by weight phosphorus oxide calculated as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with respect to TiO<sub>2</sub> and the aluminium compound being present in an amount equivalent to between 0.1 and 0.5 per cent by weight alumina calculated as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with respect to TiO<sub>2</sub> and

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C01G 23/047

C01G 23/053 C01G 23/08



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97101811.1

[43]公开日 1998 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN 1169957A

[22]申请日 97.1.4

[30]优先权

[32]96.1.5 [33]GB[31]9600196.1

[71]申请人 泰奥塞集团服务有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 A·L·梅特卡夫 J·E·哈德斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 锥型钛白粉的制备

[57]摘要

一种制备锥形钛白粉的方法包括从硫酸钛水溶液中通过在有晶核悬浮物存在情况下加热沉淀出水合氧化钛, 其中晶核悬浮物是由未金红石化的晶核组成, 所说晶核悬浮物是在基本上没有铝离子的情况下制备的, 本发明进一步包括将制成的水合氧化钛用于有至少一种钾化合物、至少一种磷化合物和至少一种铝化合物存在情况下的煅烧步骤。制成的锥型钛白粉与常规锥型钛白粉相比平均粒度较大。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种制备锥型钛白粉的方法, 包括通过在有一种晶核悬浮物存在情况下加热所说水溶液沉淀出水合氧化钛, 从水溶液中分离出所沉淀的水合氧化钛,  
5 并且将所说水合氧化钛进行煅烧步骤, 其特征在于: 所说晶核悬浮物是由未金红石化晶核组成, 并且是在基本上没有铝离子存在的情况下制备, 所说煅烧步骤是在有至少一种钾化合物、至少一种磷化合物和至少一种铝化合物存在情况下进行, 钾化合物存在的量以相对于  $\text{TiO}_2$  的  $\text{K}_2\text{O}$  计在 0.1 和 0.7 % 重量之间, 磷化合物存在的量以相对于  $\text{TiO}_2$  的  $\text{P}_2\text{O}_5$  计在 0.2 和 1.0 % 重量之间,  
10 铝化合物存在的量以相对于  $\text{TiO}_2$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计在 0.1 和 0.5 % 重量之间, 并且在煅烧步骤中, 水合氧化钛通过加热到至少 1000 °C 转变成锥型钛白粉。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于其中硫酸钛溶液的浓度在每升 100 和 250 克  $\text{TiO}_2$  之间。
3. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于其中硫酸钛溶液的组成以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的重  
15 量与  $\text{TiO}_2$  的重量的比计为 1.5 到 2.10 。
4. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于其中通过往含有每升 150 到 250 克的  $\text{TiO}_2$  和以  $\text{TiO}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$  比 1.25:1 到 1.75:1 的量含有硫酸的四氯化钛溶液中加入氢氧化钠水溶液制备未金红石化晶核。
5. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于未金红石化晶核近似是球形, 平均颗粒  
20 直径在 2nm 到 8nm 范围内。
6. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于未金红石化晶核的用量以  $\text{TiO}_2$  计相对于硫酸钛溶液的钛含量以 ( $\text{TiO}_2$  计) 为 0.2 到 0.5 % 重量。
7. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于将硫酸钛和未金红石化晶核的混合物置于 80 °C 和 110 °C 之间以制备水合氧化钛。
- 25 8. 根据权利要求 7 的方法, 其特征在于将混合物置于 90 °C 和 110 °C 之间达 200 至 400 分钟。
9. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于从水溶液中分离后的水合氧化钛含有相对于  $\text{TiO}_2$  重量为 2 到 15 % 重量的游离硫酸。
10. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于将水合氧化钛以含有 40 到 55 %  $\text{TiO}_2$   
30 重量的湿滤饼的形式加入到煅烧炉中。

- 11.根据权利要求 1 的方法,其特征 在于在煅烧过程中水合氧化钛中存在的钾化合物的量相对于  $\text{TiO}_2$  为 0.25 到 0.5 %  $\text{K}_2\text{O}$  重量。
- 12.根据权利要求 1 的方法,其特征 在于在水合氧化钛中存在的磷化合物的量以相对于  $\text{TiO}_2$  的  $\text{P}_2\text{O}_5$  表示为 0.4 到 0.6 % 重量。
- 5 13.根据权利要求 1 的方法,其特征 在于在水合氧化钛中以相对于  $\text{TiO}_2$  重量的重量百分数  $\text{P}_2\text{O}_5$  表示的磷化合物的量大于以相对于  $\text{TiO}_2$  重量的重量百分数  $\text{K}_2\text{O}$  表示的钾化合物的量。
- 14.根据权利要求 1 的方法,其特征 在于在水合氧化钛中存在铝化合物的量以相对于  $\text{TiO}_2$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计为 0.2 到 0.4 % 重量。
- 10 15.根据权利要求 1 的方法,其特征 在于将水合氧化钛加热到 1000 °C 到 1060 °C 之间的温度。
- 16.根据权利要求 1 的方法,其特征 在于锐钛矿的平均晶体粒度在 0.20 到 0.30 微米之间的范围内。
- 17.根据权利要求 16 的方法,其特征 在于锐钛矿的平均晶体粒度的几何标准分布在 1.28 到 1.50 范围内。
- 15 18.根据权利要求 16 的方法,其特征 在于至少 90 % 重量是锐钛矿晶体。

# 说明书

## 锥型钛白粉的制备

5 本发明涉及二氧化钛的制备，并特别是具有大的晶体粒度的锥型钛白粉的制备。

由所说“硫酸盐方法”进行的氧化钛颜料的生产已被有效设计用来制备两种颜料，即锥型钛白粉并且更有价值和技术上更重要的金红石二氧化钛。

10 金红石二氧化钛的颜料性质使这种颜料成为优选，但是锐钛矿具有在某些用途上较为重要的较高的白度和亮度。

因此，如果锥型钛白粉能够制成具有至少一些改进的颜料性质将是有利的。特别是具有比通常所获得的晶体粒度更大的锥型钛白粉是目前所需的。

15 在硫酸盐方法中，含钛矿用浓硫酸浸提，所得滤饼溶解在弱酸或水中以制备硫酸钛溶液。这种硫酸钛再通过有意识地加入晶核（‘Mecklenburg’方法）或者通过加入水（‘Blumenfeld’）方法向溶液中引入晶核来水解沉淀出水合氧化钛。

采用加入晶核生产大晶体粒度锐钛矿的方法最近在 GB 申请 2247009 记载，其中采用了特定的晶核形式。本发明提供了另一种制备大晶体锐钛矿的方法。

20 根据本发明，一种用于制备锥型钛白粉的方法包括通过在有由未金红石化（non-rutilising）晶核组成的晶核悬浮物存在情的况下加热从硫酸钛水溶液中沉淀水合氧化钛，所说晶核悬浮物是在基本上没有铝离子的情况下制备的，从水溶液中分离沉淀的水合氧化钛，并且将所说的水合氧化钛在有至少一种钾化合物、至少一种磷化合物和至少一种铝化合物存在情况下进行煅烧  
25 步骤，钾化合物存在的量相对于  $\text{TiO}_2$  以  $\text{K}_2\text{O}$  计在 0.1 和 0.7 % 重量之间，磷化合物的量相对于  $\text{TiO}_2$  以  $\text{P}_2\text{O}_5$  计在 0.2 和 1.0 % 重量之间，铝化合物的量相对于  $\text{TiO}_2$  以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计在 0.1 和 0.5 % 重量之间，其中在煅烧步骤，水合氧化钛通过被加热到至少 1000 °C 转变成锥型钛白粉。

30 已发现本方法制备了具有比通过用来制备二氧化钛的常规‘硫酸盐’方法制备的锐钛矿晶体粒度更大的锥型钛白粉。

任何适用的含钛矿都可用于制备硫酸钛溶液，典型的矿是钛铁矿或矿渣。在浓硫酸中浸提这些矿，制成浸提滤饼，接着将其溶解在水或稀酸中以制备硫酸钛溶液。

5 这种含有硫酸铁、硫酸钛和硫酸以及其它杂质的溶液在根据本发明水解之前通常用还原剂处理并且过滤。

典型的是这种硫酸钛溶液浓度在每升 100 和 250 克  $\text{TiO}_2$  之间，并且如果需要可将开始制备的溶液调节到这个浓度。此浓度优选在每升 150 到 220 克  $\text{TiO}_2$  范围内。

10 通常所用硫酸钛的组成是硫酸盐与钛的重量比在 1.50 到 2.10 范围内。按照二氧化钛工业的惯例，此比值用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的重量与  $\text{TiO}_2$  的重量的比表示。此比值优选地在 1.65 到 2.00 范围内，更优选地在 1.75 到 1.95 范围内。

15 通过在有未金红石化晶核存在情况下加热将硫酸钛转变成水合氧化钛。这种晶核在当晶核用于硫酸钛水解时制备二氧化钛的晶体形式上区别于金红石化晶核。在适当的试验中，硫酸钛溶液是在存在相对于硫酸钛溶液中全部  $\text{TiO}_2$  为 2 % 重量的晶核情况下水解的。过滤之后，干燥沉淀的二氧化钛，在 900  $^{\circ}\text{C}$  煅烧 2.5 个小时，其晶体形式用 X - 射线衍射测定。未金红石化晶核制备的二氧化钛主要是锐钛矿形式的。典型的是当进行此试验时，形成的二氧化钛至少有 90 % 重量是锐钛矿晶体形式。

20 其它用来确定未金红石化晶核的试验是可行的，但不一定是决定性的。例如，金红石晶体形式在通过干燥未金红石化晶核样品而制备的粉末上进行 X - 射线衍射一般不能检测。另外，通常当未金红石化晶核被加热到约 600  $^{\circ}\text{C}$  时，它们不会转变成金红石二氧化钛。

25 用于制备未金红石化晶核典型的方法包括生成四氯化钛水溶液，它含有每升 150 到 250 克的  $\text{TiO}_2$ ，还含有硫酸，其  $\text{TiO}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$  在 1.25:1 到 1.75:1 范围内。接着为了沉淀晶核往这种四氯化钛水溶液中加入氢氧化钠水溶液。

其它几种制备用于从硫酸钛溶液中沉淀水合氧化钛的晶核的方法对于技术人员来说是已知的。通常，任何符合上述“未金红石化晶核”标准的晶核都适用。

30 用于沉淀二氧化钛的晶核粒度极难以测定。但是，可以确信的是未金红石化晶核的一种特定形式大约是平均颗粒直径 2nm 到 8nm 的球。

用于本发明方法中从而从硫酸钛溶液中沉淀水合二氧化钛的晶核量取决于许多因素，包括所需的最终制备的二氧化钛的晶体粒度。通常采用的量是晶核中相对于硫酸钛溶液中的钛含量(以  $\text{TiO}_2$  表示)的  $\text{TiO}_2$  重量在 0.2 到 0.5 % 范围内。此量优选地是从 0.3 到 0.4 % 重量。

- 5 为制备水合氧化钛，硫酸钛溶液的水解通过加热硫酸钛和晶核的混合物而进行。混合物的温度优选地在 80 °C 和 110 °C 之间，更优选地在 90 °C 到 110 °C 之间。通常将此混合物置于 90 °C 和 110 °C 之间的温度下达 200 至 400 分钟，典型地是在 200 至 250 分钟。

- 10 接着将沉淀的水合二氧化钛从剩余的硫酸钛溶液中通过任何适当的途径，如真空或加压过滤分离。过滤之后，通常将滤饼用水洗涤，用少量的稀硫酸或其它适用的试剂沥滤。尽管相对于水合氧化钛来说，需要在分离后立即减少存在的游离硫酸量，但酸被完全去除或中和并不重要。通常，水合氧化钛在煅烧之前相对于  $\text{TiO}_2$  的重量来说含有游离硫酸 2 到 15 % 重量。分离和洗涤之后，湿滤饼典型地含有 40 到 55 % 重量的  $\text{TiO}_2$ 。

- 15 接着将这种滤饼在最后的煅烧过程中干燥。

煅烧是在存在至少至少一种钾化合物、至少一种磷化合物和至少一种铝化合物情况下进行。必要时，这些化合物可以任何方便的方式加入，但是典型的是加入到湿滤饼中，或者以浓溶液的形式作为原料加入到煅烧炉中。

- 20 所用钾化合物的量相对于  $\text{TiO}_2$  以  $\text{K}_2\text{O}$  计为 0.1 到 0.7 % 重量。优选量相对于  $\text{TiO}_2$  来说为 0.25 到 0.5 %  $\text{K}_2\text{O}$  重量。适用的钾化合物包括氢氧化钾和氯化钾，但是硫酸钾是常用的并且是优选的化合物。

- 25 在煅烧过程中，磷化合物的量相对于  $\text{TiO}_2$  来说以  $\text{P}_2\text{O}_5$  计在 0.2 和 1.0 % 重量之间。优选地此量相对于  $\text{TiO}_2$  来说为 0.4 到 0.6%  $\text{P}_2\text{O}_5$  重量。磷化合物可以由于在其制备中所用矿物的原因而存在于水合氧化钛中，并且这些磷化合物在煅烧过程中计算磷时需要考虑在内。在需要加入磷化合物时，碱金属磷酸盐或磷酸铵是适用的磷化合物，但是优选的化合物是磷酸和磷酸一铵。

优选地，所存在的磷化合物的量用相对于  $\text{TiO}_2$  重量的  $\text{P}_2\text{O}_5$  重量百分数表示，应大于所存在的以相对于  $\text{TiO}_2$  重量的  $\text{K}_2\text{O}$  的重量百分数表示的钾化合物的量。

- 30 在煅烧过程中存在的铝化合物的量以相对于  $\text{TiO}_2$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计在 0.1 和 0.5

%重量之间。此量优选地相对于  $\text{TiO}_2$  来说为 0.2 到 0.4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  重量。可以加入到水合氧化钛中的合适的铝化合物包括氧化铝、磷酸铝和氯化铝，但优选的化合物是硫酸铝。

5 如果需要在煅烧过程中可以存在其它化合物。但是，必须避免加入的化合物加快了锐钛矿向金红石的转变。

重要的是水合氧化钛在确保其被加热到 1000 °C 的条件下煅烧。理想温度取决于在煅烧过程中存在添加剂精确量的范围。一般来说，最后温度的提高会引起产物平均晶体粒度的增大，而且加快了从锐钛矿晶体向金红石晶体形式的转变。为了得到理想的平均晶体粒度而不造成严重的金红石化，应对  
10 最后的温度进行选择。水合氧化钛一般被加热到 1300 °C 到 1060 °C 的温度，经常是在 1020 °C 到 1060 °C 的温度范围内。

将煅烧产物冷却，并且通常采用在二氧化钛颜料工业中所用的常规处理。例如，可以被铝、硅、钛和锆等元素的水合氧化物包覆。其也可以用有机化合物如多醇、链烷醇胺和硅烷进行处理。例如，也可以采用三羟甲基丙  
15 烷、季戊四醇、三乙醇胺或二甲基硅烷进行处理。

通常产物的平均晶体粒度在 0.20 到 0.30 微米范围内。优选产物的平均晶体粒度在 0.24 到 0.30 微米范围内，最优选产物的平均晶体粒度在 0.25 到 0.27 微米范围内。平均晶体粒度的几何标准分布通常是在 1.28 到 1.50 范围内，经常在 1.30 到 1.35 范围内。

20 一般来说，至少 90 % 重量的产物是锐钛矿晶体形式，并且优选地至少 95 % 是锐钛矿形式。

本发明未涂覆的产物可能生产纤维、陶瓷、纸、纸贴胶和化妆品以及作为食品添加剂。经过涂覆的产物可用于油漆，特别是乳化漆和用于油墨、紫外固化涂层、橡胶、塑料和纤维。本发明的产物的不透明性与常规具有较小  
25 平均晶体粒度的锐钛矿产物相比通常得以提高，产品的白度和亮度可提高超过金红石。这种产品在与荧光增白剂结合使用时特别有效。

本发明通过下面实施例来进行说明。

#### 实施例 1

30 一种含有每升 150 克  $\text{TiO}_2$  的硫酸钛溶液是通过 将锐钛矿用浓硫酸浸



提, 再将浸提滤饼溶解在水中制备的。在用铁还原, 通过过滤提纯, 将酸钛比 (以  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$  重量比表示) 调整到 1.85, 铁钛重量比为 0.5 之后, 将溶液加热到  $90^\circ\text{C}$ , 将通过四氯化钛水解而制备的产生锐钛矿的晶核在 5 分钟之间以相对于溶液中全部  $\text{TiO}_2$  为 0.35%  $\text{TiO}_2$  重量的量加入。将溶液加热至沸腾, 并保持沸腾直至水合氧化钛沉淀完全。

通过过滤分离水合氧化钛, 用水通过淤浆洗涤, 并再过滤。将滤饼用以每 100g 湿滤饼 0.1g  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  的量含有三价钛的稀硫酸再次制浆, 再次洗涤, 并通过过滤分离水合二氧化钛, 以制备去水浆。

加入相对于  $\text{TiO}_2$  量为 0.30 % 重量  $\text{K}_2\text{O}$  的硫酸钾、以相对于  $\text{TiO}_2$  量为 0.30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  重量的硫酸铝和为了将水合氧化钛中含磷量调节到相对于  $\text{TiO}_2$  为 0.50 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  重量足够的磷酸一铵, 将水合氧化钛在旋转式试验用马弗炉中加热直至产品温度到达  $1020^\circ\text{C}$ 。将生成的二氧化钛冷却到室温, 发现根据透射电子显微照相的相分析 (Quantimet 570) 测定锐钛矿的平均晶体粒度为 0.27 微米, 金红石含量为 2.0 % 重量。

#### 15 实施例 2

如实施例 1 制备去水浆, 加入等量的硫酸钾、硫酸铝和磷酸一铵。将处理过的水浆在试验用旋转式煅烧炉中煅烧直至产品温度为  $1040^\circ\text{C}$ 。冷却后的产品是平均晶体粒度为 0.35 微米并且金红石含量为 3.1 % 重量的锐钛矿二氧化钛。

#### 20 实施例 3

如实施例 1 制备去水浆。加入相对于  $\text{TiO}_2$  为 0.23 % 重量  $\text{K}_2\text{O}$  的硫酸钾、相对于  $\text{TiO}_2$  为 0.30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  重量的硫酸铝和为了将水合氧化钛中含磷量调节到相对于  $\text{TiO}_2$  为 0.50 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  重量足量的磷酸一铵, 将水合氧化钛在旋转式试验用马弗炉中加热直至产品温度到达  $1030^\circ\text{C}$ 。将样品取出, 冷却, 发现根据透射电子显微照相的相分析 (Quantimet 570) 测定锐钛矿的平均晶体粒度为 0.24 微米, 金红石含量为 2.5 % 重量。

将这批锐钛矿进一步加热至  $1040^\circ\text{C}$ , 冷却后, 发现平均晶体粒度为 0.25 微米并且金红石含量为 3.8% 重量。

#### 实施例 4

30 将如实施例 1 制备的去水浆, 并与如实施例 3 的添加剂混合, 除了其中

硫酸钾的量相对于  $\text{TiO}_2$  为 0.50 %  $\text{K}_2\text{O}$  重量。将含有这些添加剂的水合氧化钛在旋转式实验室马弗炉中加热到 1020  $^{\circ}\text{C}$ ，并将样品取出，冷却。根据透射电子显微照相的相分析 ( Quantimet 570 ) 测定锐钛矿的平均晶体粒度为 0.22 微米，金红石含量为 1.6 % 重量。

- 5 将这批锐钛矿加热到 1040  $^{\circ}\text{C}$ ，冷却后发现平均晶体粒度为 0.35 微米，金红石含量为 8.1 % 重量。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**